

Лекція №2-3 (4години) Вуглеводи.

План

1. Загальна характеристика і класифікація вуглеводів.
2. Будова моносахаридів.
3. Цикло-оксотаутомерні перетворення моносахаридів.
4. Способи добування моносахаридів.

Ключові слова: вуглеводи, моносахариди, фотосинтез, мутаротація, глікозидний гідроксил, цикло- оксотаутомерія, піранозний цикл, фуранозний цикл, глюкоза, маноза, галактоза, фруктоза, формула Хеуорса.

1. Загальна характеристика і класифікація вуглеводів

Вуглеводи – біохімічні сполуки, які утворюються в рослинах як первинні продукти фотосинтезу та є важливою складовою частиною живих організмів.

Назва «вуглеводи» виникла на основі аналізу перших відомих представників цієї групи сполук (1844р. — Карл Шмідт). Сучасна назва — гліциди.

Вуглеводи входять до складу всіх рослинних клітин. На долю вуглеводів припадає біля 80% сухої речовини рослин і біля 20% — у тваринних клітинах. Утворення вуглеводів у рослинних організмах є результатом фотосинтезу, до найважливіших продуктів якого відноситься крохмаль і сахароза (буряковий або тростинний цукор).

Функції вуглеводів в організмі людини: енергетична – забезпечують організм на 60% енергією; пластична – беруть участь у синтезі багатьох речовин, необхідних для життєдіяльності організму (нуклеопротейди, ліпоїди, складні ферменти і ін.); регуляторна – регулюють (клітковина) функцію шлунково-кишкового тракту; специфічна – виконують (окремі представники) в організмі особливі функції, наприклад, беруть участь у проведенні нервових імпульсів, утворенні антитіл; функція харчових речовин – відкладаються в організмі у вигляді запасного вуглеводу глікогену, який витрачається в міру необхідності; захисна – в'язучі секрети, які виділяються різними залозами і

багаті на мукополісахариди, захищають стінки деяких порожнистих органів від механічних пошкоджень і від проникнення патогенних бактерій і вірусів. Вуглеводи, особливо крохмаль та сахароза, забезпечують основну частину калорійності раціону та суттєво впливають на сенсорне оцінювання харчових продуктів. Вуглеводи вносять вагомий вклад в текстуру продуктів, оскільки вони здатні впливати на в'язкість, кристалізацію, гелеутворення, стабільність. Вони впливають на приємні відчуття у ротовій порожнині завдяки солодкості, на колір та аромат харчових продуктів завдяки їх здатності вступати в хімічні перетворення з утворенням зафарбованих та ароматичних речовин. Під час виробництва багатьох харчових продуктів вуглеводи складають один із головних сировинних ресурсів для фізичних, хімічних, біохімічних та мікробіологічних процесів, керування якими надасть можливостей отримати широкий спектр продуктів харчування різного призначення та з різними властивостями.

Класифікація вуглеводів. Прості вуглеводи - моносахариди, складні вуглеводи – низькомолекулярні (олігосахариди) та високомолекулярні полісахариди.

Моносахариди – вуглеводи, які не піддаються гідролізу; гарно розчиняються у воді з утворенням істинних розчинів, солодкі за смаком, оптично активні.

Більшість цих речовин має склад, що відповідає загальній формулі $C_nH_{2n}O_n$.

2. Будова моносахаридів

Моносахариди мають нерозгалужений карбоновий скелет. Вони є представниками багатоатомних спиртів, а також їх молекули містять карбонільну групу.

Вивчення властивостей моносахаридів поступово супроводжувалося накопичуванням фактів, які не можна було пояснити карбонільними формулами молекул моносахаридів, а саме:

1. Відсутність деяких реакцій на альдегідну групу.
2. Для водних розчинів моносахаридів характерна мутаротація, тобто кут оберту площини поляризації світла свіжовиготовлених розчинів

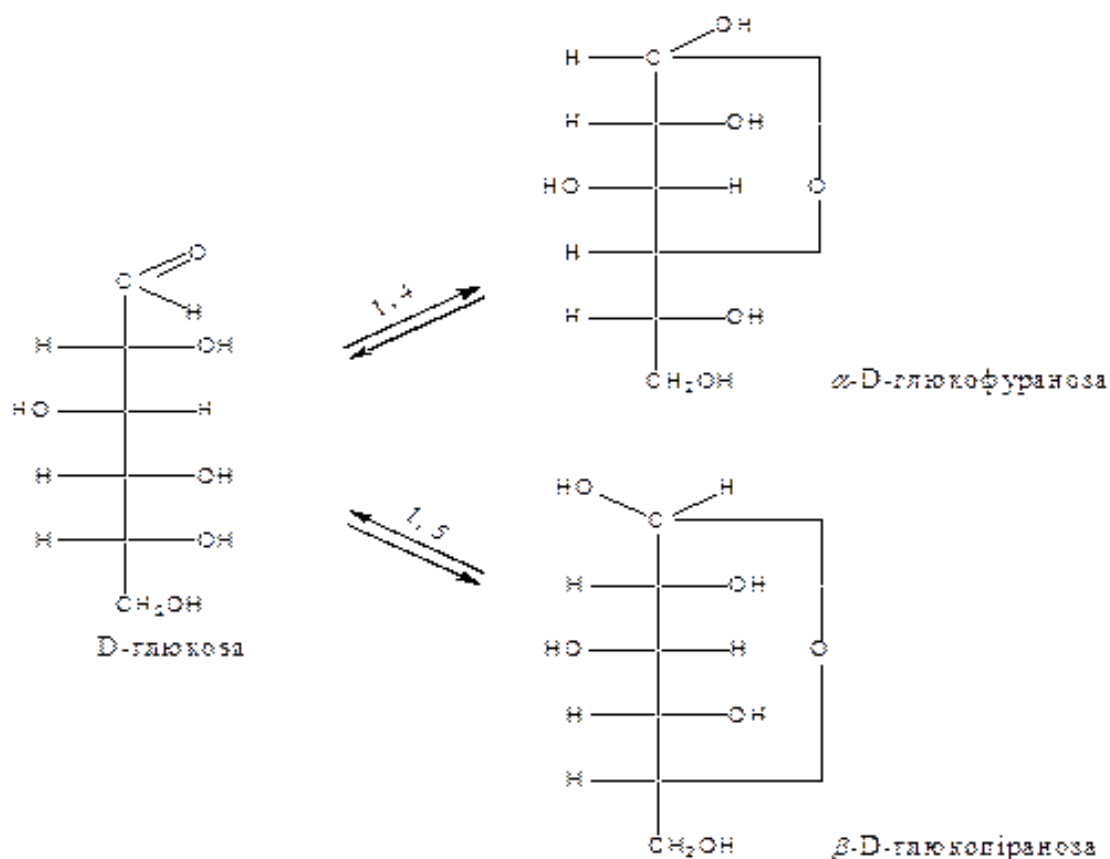
моносахаридів із перебігом часу змінюється, доки не досягне деякого постійного значення.

3. Кількість діастереомерних ізомерів моносахаридів вдвічі більша, ніж це впливало із кількості асиметричних атомів Карбону.

4. Одна із гідроксильних груп виявляла більшу реакційну здатність.

На підставі експериментальних даних вчені дійшли до висновку, що молекули моносахаридів існують не тільки у вигляді оксоформ, але й у вигляді циклічних форм, зв'язаних між собою таутомерними перетвореннями.

3. Цикло-оксотатуомерні перетворення моносахаридів

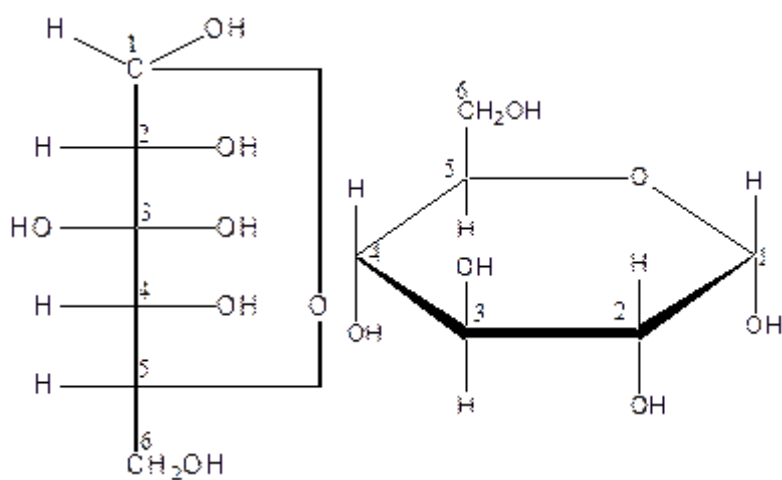


Циклічна форма утворюється за рахунок взаємодії однієї з гідроксильних груп із карбонільною групою. У цьому випадку виникає новий хіральний центр – аномерний атом Карбону. Циклічні форми, побудовані таким чином, можуть являти собою піранозний і фуранозний цикли. Назви циклів походять від назв відповідних оксигеновмістних гетероциклічних сполук: пірану та фурану. У водних розчинах утворюється рівноважна суміш циклічної і

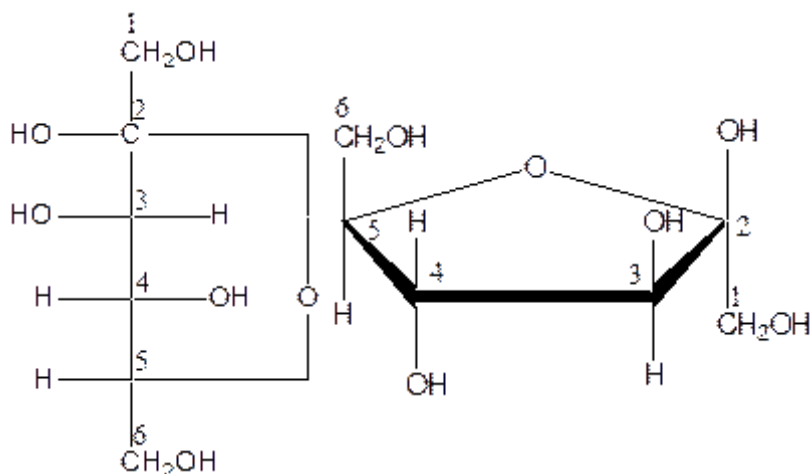
відкритої форм. Таутомерія циклічної і відкритої форм називається циклоланцюговою таутомерією.

При першому карбоновому атомі, який теж стає асиметричним, утворюється гідроксил, який називають напівацетальним або глікозидним. Залежно від його розміщення утворюються α - і β -аномери. Глікозидний гідроксил є найбільш активним у хімічному відношенні.

Структури Хеурса. У 20-х роках ХХ сторіччя Хеурс запропонував новий спосіб умовного перспективного зображення структур моносахаридів, який наглядно враховував взаємне просторове розміщення гідроксильних груп.



α -D-глюкопіраноза



β -D-фруктофураноза

4. Способи добування моносахаридів

Способи добування моносахаридів: із природних полісахаридів за рахунок їх гідролізу; окиснення багатоатомних спиртів; альдольна конденсація; гідроксинітрильний синтез, скорочення карбонового ланцюга.

Лекція № 3 (2 години)

ВЛАСТИВОСТІ МОНОСАХАРИДІВ

План

1. Фізичні властивості моносахаридів.
2. Хімічні властивості моносахаридів.
3. Уявлення про глікозиди.
4. Окремі представники, їх значення і використання.

Ключові слова: реакція Подобєдова-Моліша, оксиметилфурфурол, глюконова кислота, глюкарова кислота, глюкуронова кислота, сорбіт, маніт, озазон, бродіння, глікозид, аглікон, арбутин, глюкованілін, рибоза, дезоксирибоза.

Література: [2] с. 44 – 57; [3] с. 314 – 334; [12] с.4 - 8

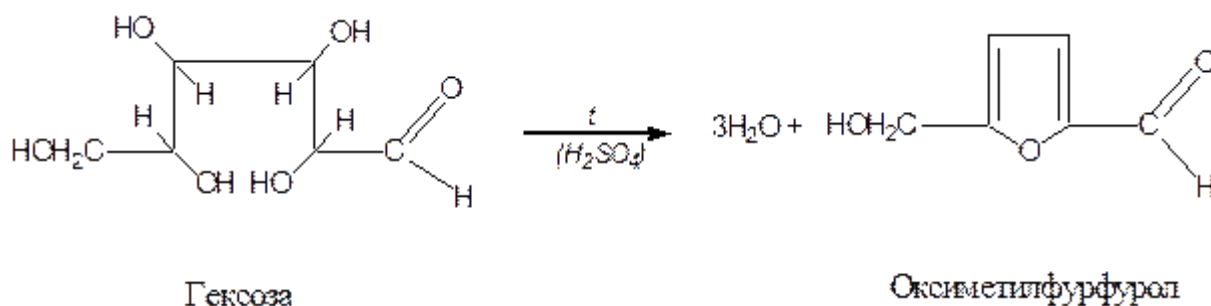
1. Фізичні властивості моносахаридів

Моносахариди - тверді кристалічні речовини, деякі з них кристалізуються у вигляді гідратів. Усі вони гігроскопічні, добре розчиняються у воді, слабкорозчинні у спиртах, солодкі на смак. Розчини моносахаридів оптично активні, здатні до мутаротації. Оптична активність становить основу поляриметричних методів визначення концентрації моносахаридів.

2. Хімічні властивості моносахаридів

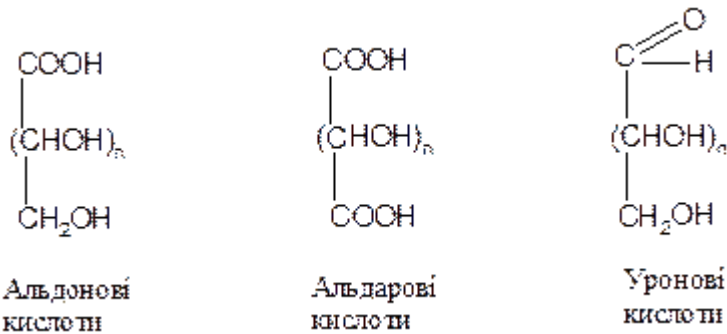
Реакції карбонільних форм моносахаридів

1. Загальна реакція на вуглеводи (реакція Подобєдова-Моліша).



2. Окиснення моносахаридів.

Моносахариди легко окиснюються. Залежно від умов утворюються різні продукти — -онові, -арові, -уронові кислоти.



3. Відновлення моносахаридів – утворення багатоатомних спиртів (гліцинів).

4. Приєднання синильної кислоти.

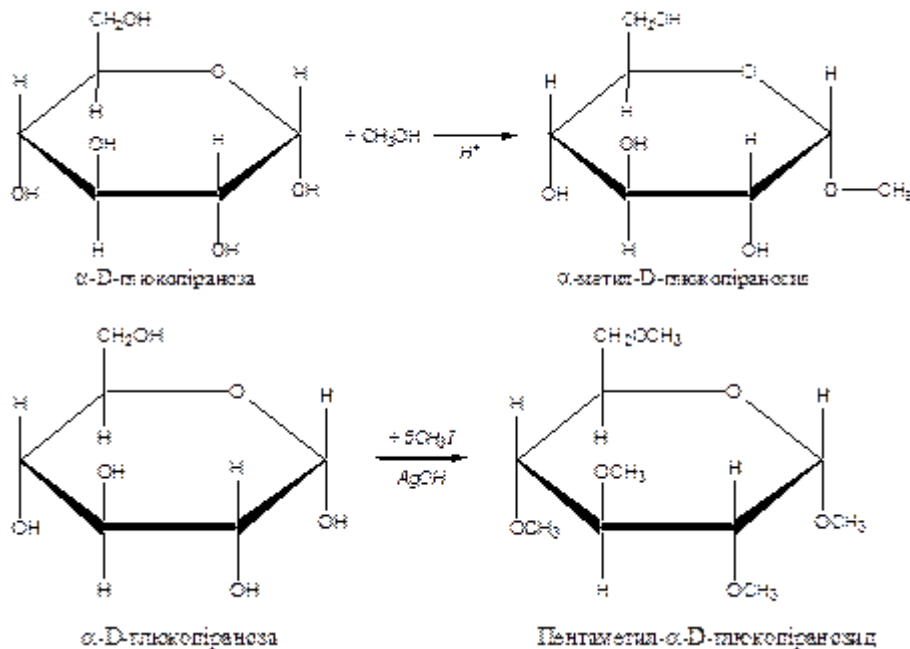
5. Взаємодія з гідроксиламіном, фенілгідазином, утворення озонів.

Реакції гідроксильних груп

Якісна реакція на багатоатомні спирти.

Реакції циклічних форм моносахаридів

1. Алкілування. Слабкі (спирти) та сильні (галогеналкани) алкілюючі реагенти.

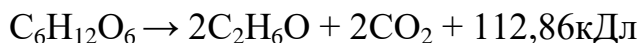


2. Ацилування. Слабкі (кислоти) та сильні (ангідриди або галогенангідриди кислот) ацилюючі засоби.

Бродіння моносахаридів

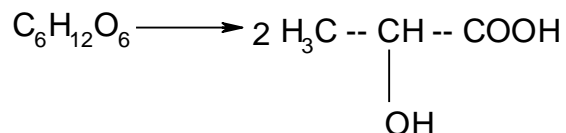
Бродіння - складний процес розщеплення моносахаридів під впливом різних мікроорганізмів, який у більшості випадків супроводжується виділенням газоподібних речовин (CO₂, H₂O, H₂ та інших).

1. Спиртове бродіння. Відбувається в присутності ферментів – дріжджів



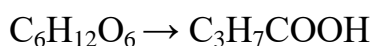
Глюкоза етанол

2. Молочнокисле бродіння в присутності молочнокислих бактерій

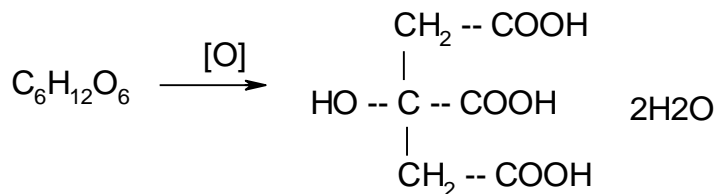


Глюкоза молочна кислота

3. Маслянокисле бродіння в присутності маслянокислих бактерій



4. Лимоннокисле бродіння в присутності ферментів



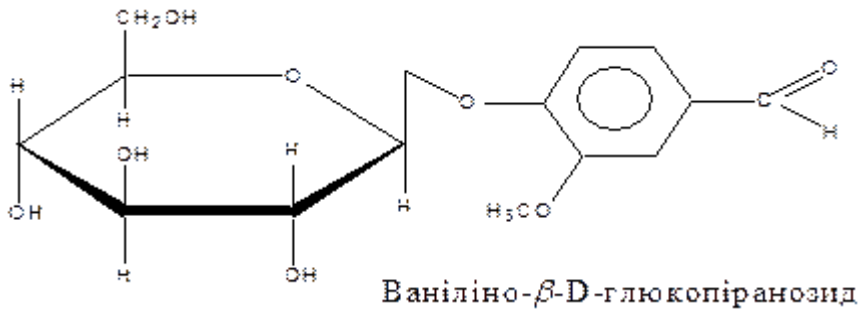
Глюкоза Лимонна кислота

4. Поняття про глікозиди. Поширення в природі і застосування

Цукри (сахара) в природі часто зустрічаються у вигляді глікозидів (циклічних ацеталей). Глікозиди - похідні вуглеводів, в молекулах яких атом Гідрогену глікозидного гідроксилу заміщений радикалом. Їх кислотний або ферментативний гідроліз відбувається із розщепленням і утворенням цукру і неуглеводного залишку — аглікону. Часто аглікони являють собою оксисполуки жирного або ароматичного ряду. Вони нерідко є органічними отрутами.

Арбутин (гідрохінон - β-D-глюкопіранозид) міститься у «вовчих» ягодах, використовується як лікувальна речовина.

Глюкованілін (3-метокси-4-гідроксибензальдегід - β -D-глюкопіранозид) міститься у стручках ванілі, використовується в харчовій промисловості.



5. Окремі представники, їх значення і використання

Глюкоза (виноградний цукор) широко поширена в природі: міститься в зелених частинах рослин, виноградному соку, насінні, фруктах, ягодах, меді. У чистому вигляді з їжею споживається близько 15-18 г глюкози.

Фруктоза (фруктовий цукор, левулоза) у вільному стані міститься в меді, фруктах і ягодах, насінні, зелених частинах рослин. Входить до складу сахарози і високомолекулярного полісахариду інуліну. Фруктоза солодше цукру (сахарози) і знаходить застосування у виробництві напоїв і інших продуктів.

Глюкоза і фруктоза мають велике значення в харчовій промисловості, будучи важливим солодким компонентом продуктів харчування і початковим матеріалом для процесів бродіння.

Галактоза входить до складу лактози - молочного цукру. Це єдиний моносахарид тваринного походження.

Пентози: рибоза, арабіноза, ксилоза, дезоксирибоза. Аскорбінова кислота — вітамін С.

ОЛІГОСАХАРИДИ

План

1. Поширення у природі та загальна характеристика дисахаридів.
2. Фізичні властивості дисахаридів.
3. Хімічні властивості дисахаридів.
4. Хімізм перетворень дисахаридів в умовах нагрівання.
5. Окремі представники, їх значення і використання.

Ключові слова: олігосахариди, дисахариди, мальтоза, лактоза, целобіоза, сахароза, трегалоза, невідновлюючі дисахариди, відновлюючі дисахариди, альдобіонові кислоти, інверсія сахарози, інвертний цукор, амігдалін, меланоїдиноутворення, карамелізація, трисахариди, тетрасахариди.

Література: [2] с. 58 - 74; [3] с. 334 - 345; [12] с. 8 – 31

1. Поширення у природі та загальна характеристика дисахаридів

Олігосахариди - складні вуглеводи, молекули яких містять декілька (від 2 до 10) сполучених між собою залишків моносахаридів.

Дисахариди – складні вуглеводи, молекули яких, приєднуючи воду, розщеплюються на дві молекули моносахаридів. Їх називають також біозами.

Дисахариди, що утворені гексозами, мають одну брутто-формулу $C_nH_{2n}O_n$.

В утворенні зв'язку між моносахаридами обов'язково приймає участь від однієї молекули — глікозидний гідроксил, а від другої – або глікозидний, або спиртовий (глікозний). Залежно від того, за рахунок яких гідроксилів виділяється вода і здійснюється зв'язок залишків моносахаридів, дисахариди, що утворюються, поділяють за характером зв'язку на глікозид-глікозиди і глікозид-глікози, а за властивостями, відповідно, на невідновлюючі і відновлюючі.

Найчастіше дисахариди одержують із природних джерел, хоча існують і синтетичні методи добування.

1. Фізичні властивості дисахаридів

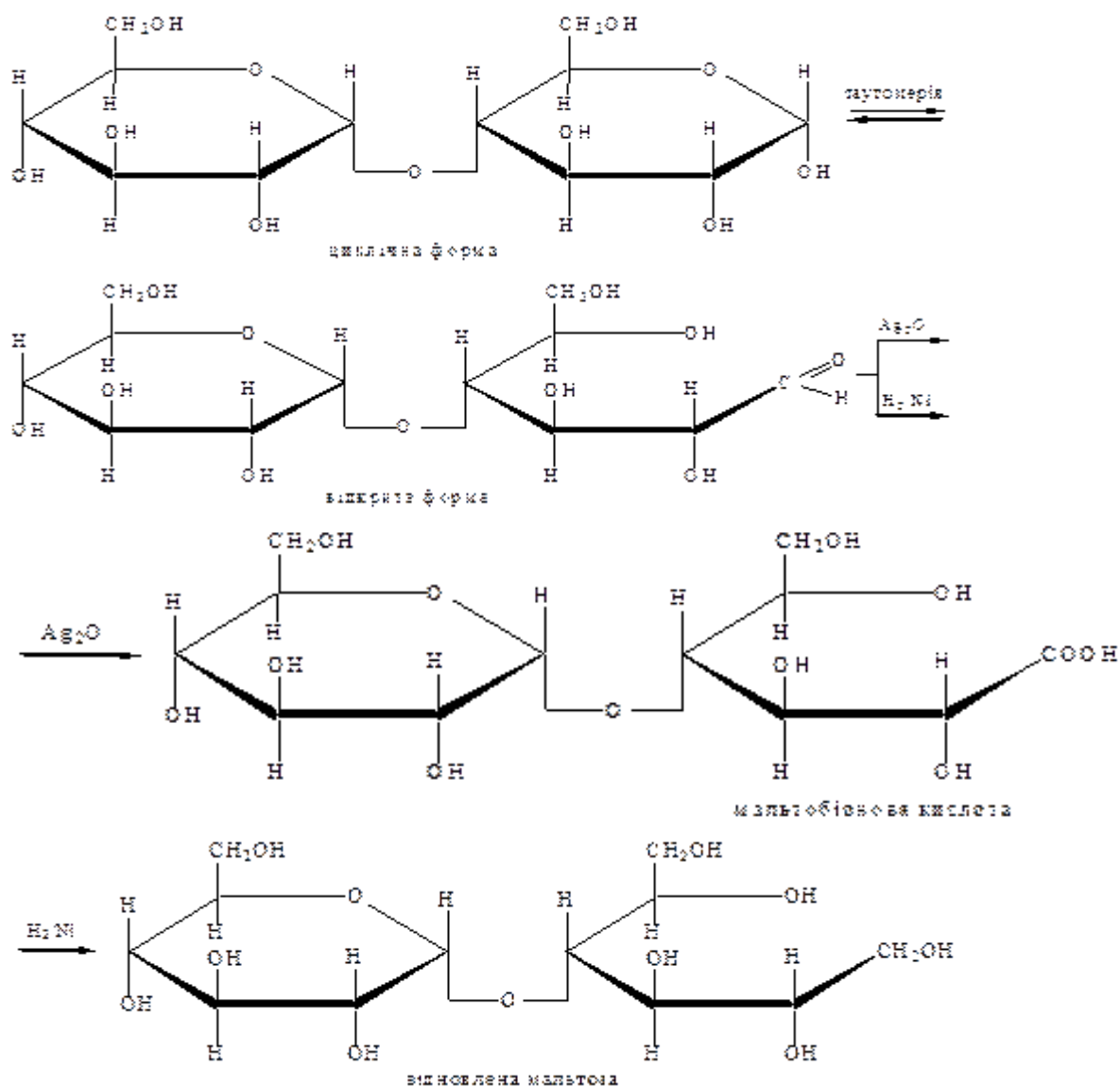
Дисахариди здебільшого є кристалічними речовинами, які добре розчиняються у воді, оптично активні. Як аморфні, так і кристалічні дисахариди зазвичай плавляться у деякому інтервалі температур.

2. Хімічні властивості дисахаридів

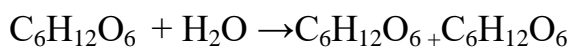
За будовою дисахариди являють собою глікозиди, тому легко гідролізуються розведеними мінеральними кислотами і порівняно стійкі до лужного гідролізу.

Відновлюючі дисахариди виявляють властивості, характерні для карбонільної групи: мутаротують у розчинах, відновлюють фелінговий

розчин, окиснюються до альдобіонових кислот, відновлюються до багатоатомних спиртів, утворюють озазони, приєднують синильну кислоту.



Дисахариди, у той же час, є багатоатомними спиртами, тому розчиняють купрум(II) гідроксид з утворенням синього розчину.

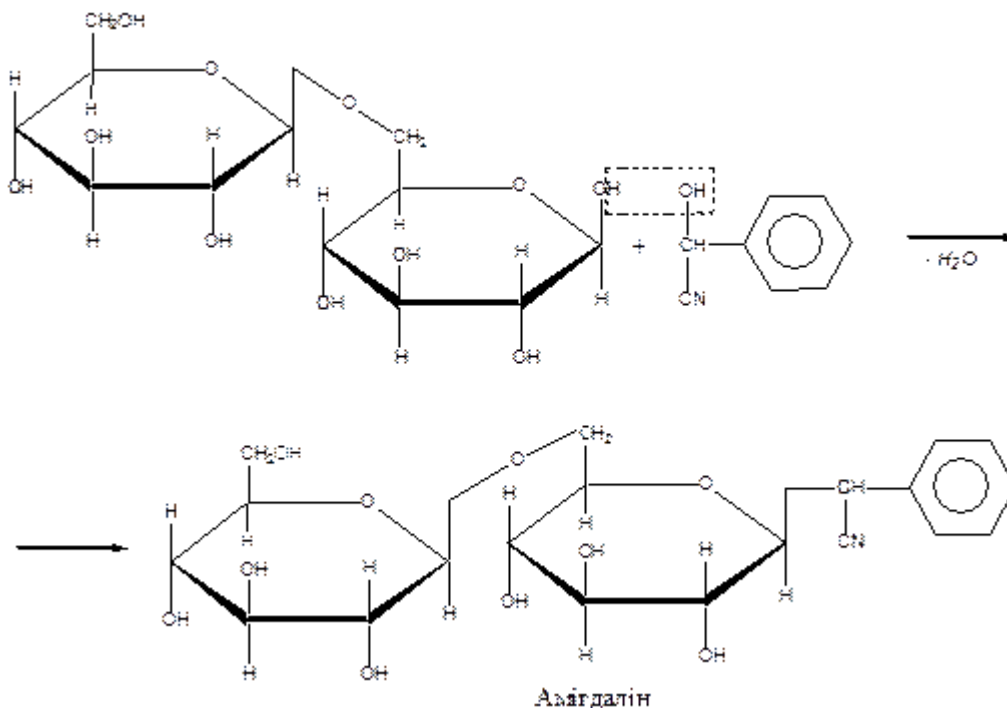


Інверсія або гідроліз сахарози. Гідролізуючись під дією ферментів або в кислому середовищі, сахароза перетворюється на суміш рівної кількості глюкози і фруктози

Сахароза має правий кут обертання ($+66,5^\circ$), а кінцева суміш глюкози і фруктози набуває лівого обертання ($+52,5^\circ - 93^\circ = -40,5^\circ$). Така зміна кута обертання з правого на лівий називається інверсією (від латинського – перетворення). Суміш глюкози і фруктози після інверсії називають інвертним

цукром, або штучним медом. Інвертний цукор значно солодший, ніж сахароза, тому що фруктоза має більш солодкий смак.

Утворення глікозидів. Представником глікозидів є амігдалін, який міститься в зернах гіркою мигдалю, кісточках персиків, абрикосів, слив, вишень, яблук, груш, листі лавровишні та інше. Під дією кислот або ферменту емульсину, амігдалін розкладається на дві молекули глюкози, молекулу бензойного альдегіду і синильної кислоти.



4. Хімізм перетворень дисахаридів в умовах нагрівання

У процесі кулінарної обробки цукри піддаються певному впливу з боку зовнішніх факторів і відбуваються процеси карамелізації і меланоїдиноутворення. Хімізм цих процесів.

5. Окремі представники дисахаридів, їх значення і використання

Відновлюючі дисахариди: мальтоза або солодовий цукор, целобіоза, лактоза або молочний цукор, гнціобіоза,

Невідновлюючі дисахариди: сахароза, трегалоза або грибний цукор

Трисахариди. Рафіноза є супутником сахарози, складається з галактози, глюкози і фруктози: α , D-галактопіранозидо-(1→6)- α , D-глюкопіранозидо-(1→2)- β , D-фруктопіранозид.

Література

1. Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О. Органічна хімія. – К.: “Перун”, 2002. – 544 с.
2. Губський Ю.І. Біоорганічна хімія. – Київ – Вінниця: Нова книга, 2007. – 432 с.
3. Домбровський А.В., Найдан В.М. Органічна хімія. – К.:Вища школа,1992. – 503с
4. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия. – М.: Высш. шк., 1981. – 592 с.
5. Перекалин В.В., Зонис С.А. Органическая химия. – М.: “Просвещение”, 1973.
6. Черних В.П., Зіменковський Б.С., Гриценко І.С. Органічна хімія: У 3 кн. – Харків: “Основа”, 1997. – Кн. 1. – 145 с.; Кн. 2. – 480 с.; Кн. 3. – 256 с.
7. Глубіш П.А. Органічна хімія. – К.: Вища шк., 2002.
8. Органічна хімія. Методичні вказівки / Укл.: Скрипська О.В., Андрійчук Ю.М. – Чернівці: Рута, 2007. – 58 с.
9. Органічна хімія: рекомендації до лабораторних робіт з органічної хімії / укл. О.В. Скрипська, О.М. Букачук, А.Ф. Чобан. – Чернівці: Чернівецький нац. ун-т, 2009. – 92 с.
10. Біохімія: Підручник / М.Є.Кучеренко, Р.П. Виноградова, Ю.Д. Бибенюк та ін. – К.: Либідь, 1995 – 464 с.
12. Боєчко Л.Ф. Основні біохімічні поняття, визначення та терміни: Навч. Посібник. / Л.Ф. Боєчко, Л.О. Боєчко. – К.: Вища школа, 1993. – 528 с.
13. Боєчко Ф.Ф. Біологічна хімія: навч. посібник. – 2-е вид., перероб і допов. /Ф.Ф. Боєчко. – К.: Вища шк., 1995. – 536 с.
14. Геваза Ю.І. Основи органічної хімії : навч. посіб. / Ю.І. Геваза, Ю.П. Гетьманчук. – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2013. – 356 с. ISBN 978-966-629-642-2